

DOI: 10.13957/j.cnki.tcx.2016.02.015

先驱体转化法制备硅基氮氧化物荧光粉的初步研究

龚朝阳, 李 泉, 程 璇, 张 颖

(厦门大学材料学院材料科学与工程系, 特种先进材料福建省重点实验室, 福建 厦门 361005)

摘 要: 采用先驱体转化法制备含铕氮氧化物荧光粉。通过热分析结果确认聚碳硅烷与乙酰丙酮铕的聚合温度; 通过对不同氮化温度之后样品碳含量的检测以及失重情况的分析, 确认含铕聚碳硅烷的氮化温度; 通过XRD结果确认最终的烧结温度。利用该方法初步制备出了铕掺杂硅基氮氧化物荧光粉, 采用XRD、荧光光谱等手段分析所得荧光粉的结构与发光性能, 所得的荧光粉在375 nm波长激发下, 发射峰位于550 nm, 基质相为 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 的混合相。

关键词: 氮化物荧光粉; 先驱体转化法; 聚碳硅烷

中图分类号: TQ174.75 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-2278(2016)02-0191-04

Preparation of Europium Doped Silicon Based Oxynitride Phosphor by Polymer-Derived Method

GONG Chaoyang, LI Quan, CHENG Xuan, ZHANG Ying

(Department of Materials Science and Engineering, College of Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China;
Fujian Key Laboratory of Advanced Materials, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian, China)

Abstract: Europium doped silicon based oxynitride phosphor was prepared by polymer-derived method. Thermal analysis results confirm the polymerization temperature of polycarbosilane with $\text{Eu}(\text{AcAc})_3$; the nitridation temperature was confirmed by the analysis of weight loss and carbon content; the final sintering temperature was confirmed by the XRD results. The Eu doped silicon based oxynitride phosphor was successfully prepared by this method. The structure and photoluminescence of this phosphor was analyzed by XRD and fluorescence spectra. The results show that the excitation peak was located at 375 nm, the emission peak was located at 550 nm, and the crystal structure was the mixture of α - Si_3N_4 and β - Si_3N_4 .

Key words: oxynitride phosphor, polymer-derived method, polycarbosilane

0 引 言

硅基氮(氧)化物荧光粉是一类新型的荧光粉, 它有其他荧光粉无法比拟的优异特点: (1)在近紫外光区到蓝光区内有强吸收; (2)具有多样化的晶体结构与化学组成, 发射波长可调; (3)具有高度凝聚的阴离子网状晶体结构, 结构基元是 $\text{Si}-(\text{O}, \text{N})$ 四面体, 化学稳定性和热稳定好; (4)无毒, 发光颜色稳定, 对环境变化不敏感, 有利于荧光粉的应用。

高温固相烧结法是制备硅基氮化物荧光粉的常用方法^[1-3]。但是这种方法, 对原料纯度要求苛刻, 烧结的温度高、时间长, 最终颗粒也容易团聚, 分布不均匀。

先驱体转化法目前主要用于制备 SiC 和 Si_3N_4 纤

维等领域, 它是以有机聚合物为先驱体, 经高温热分解处理使其从有机聚合物变为无机陶瓷材料的方法^[4]。相对于传统的硅基氮氧化物荧光粉的制备方法, 这种方法原料简单、工艺过程简单、制备条件温和, 而且原料都是活性很好的有机聚合物, 为开发新的硅源、铕源和氮源提供了新的方向。

1 实 验

将实验室自制的聚碳硅烷(PCS)研磨成粉, 与乙酰丙酮铕 $\text{Eu}(\text{AcAc})_3$ (纯度为99%, Alfa Aesar) 水合物按照5:1的质量比在玛瑙研钵中混合研磨十分钟, 然后放入合成装置中, 在 N_2 气氛(纯度99.999%)保护下按一定的程序升温至360 $^{\circ}\text{C}$, 保温

收稿日期: 2015-08-10。 修订日期: 2015-09-23。
通信联系人: 龚朝阳(1979-), 男, 硕士, 工程师。

Received date: 2015-08-10. Revised date: 2015-09-23.
Correspondent author: GONG Chaoyang(1979-), male, Master, Engineer.
E-mail: gcy@xmu.edu.cn

一段时间后,获得PEuCS。

将一定质量的PEuCS,均匀的平铺在氧化铝瓷舟内,并将瓷舟放入管式炉中,充分抽换气之后,在高纯氮气气氛下煅烧至一定的温度,保温一段时间之后,改换氮气气氛,再煅烧至一定的温度。

采用TG-209F1热重分析仪对原料PCS进行热分析,测试时升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。采用HORIBA公司生产的EMIA-320V型碳/硫分析仪分析碳元素含量,仪器功率为6.5 KW,载气流量 $300\text{ ml}/\text{min}$ 。采用Nicolet Avatar 360型傅立叶红外光谱仪(FT-IR)测定PEuCS的红外吸收光谱,对样品的组成基团进行定性分析。利用Rigaku Ultima IV X射线衍射仪(XRD)测定不同烧结温度产物的物相结构。激发光谱和发射光谱用FLS920荧光光谱仪测量,采用F900系统软件,激发源是450 W氙灯,工作电压设为500 V,样品测量的激发狭缝和发射狭缝均设为 0.5 nm ,扫描间隔为 1.0 nm ,扫描停留时间为 0.2 s ,扫描速率为 $1200\text{ nm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

图1是原料PCS在氮气气氛下的热分析曲线(TG-DTG曲线)。曲线在 $0\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 可以分为三个区域: $0\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,基本不发生失重; $120\text{--}260\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,缓慢失重,主要是PCS中的小分子损失; $260\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,快速失重,主要可能发生PCS主链中的Si-H、Si-CH₃等键的断裂,这也可能是PCS与乙酰丙酮铜发生反应的区域,从DTG曲线可知,PCS的热分析曲线有三个失重峰值,分别为软化点附近的 $157.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $300.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $380.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。综合热分析结果和先驱体的合成经验,确定先驱体的合成目标温度为 $320\text{--}380\text{ }^{\circ}\text{C}$,本论文选择 $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

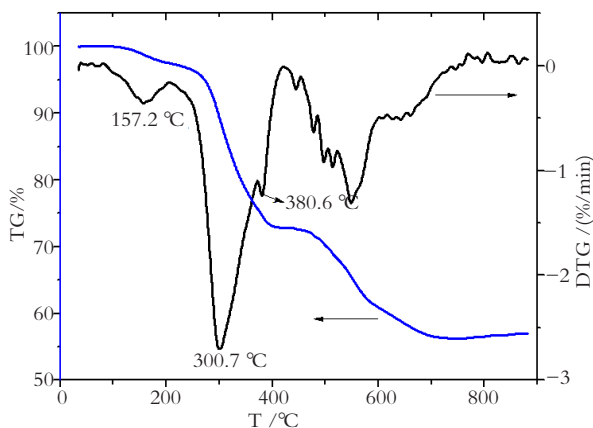


图1 PCS的TG-DTG曲线
Fig.1 The TG-DTG curves of PCS

为了确定氮化完全的温度,将合成的PEuCS先驱体,在氨气气氛下煅烧,以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度,分别升温到不同温度并保温3 h,然后在氮气气氛下随炉冷却至室温,最后分析对应产物的碳含量和样品产率(W),结果如图2所示。如图2(a),碳元素的重量百分数随温度的升高而降低,在 $500\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内迅速下降,到 $700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时基本不变,碳含量约为 0.8% 。如图2(b),产率随温度的升高而降低,到 $700\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时基本不变,稳定在 60% ,综合上面的分析,可以认为 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时氮化已完全。

图3是PEuCS和PEuCS-800在氨气气氛下升温到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ 样品(PEuCS-800)的红外吸收光谱,PEuCS的红外峰是典型的聚合物PCS吸收峰^[5],即C-H伸缩振动峰(2950 cm^{-1})、Si-H伸缩振动峰(2100 cm^{-1})、Si-CH₃中CH₃变形振动峰(1250 cm^{-1})、Si-CH₂-Si中Si-C-Si的伸缩振动峰(1020 cm^{-1})和Si-C伸缩振动峰(820 cm^{-1}),而PEuCS-800的红外吸收光谱中,属于有机的吸收峰——C-H伸缩振动、Si-H伸缩振动峰、Si-CH₃中CH₃变形振动峰和

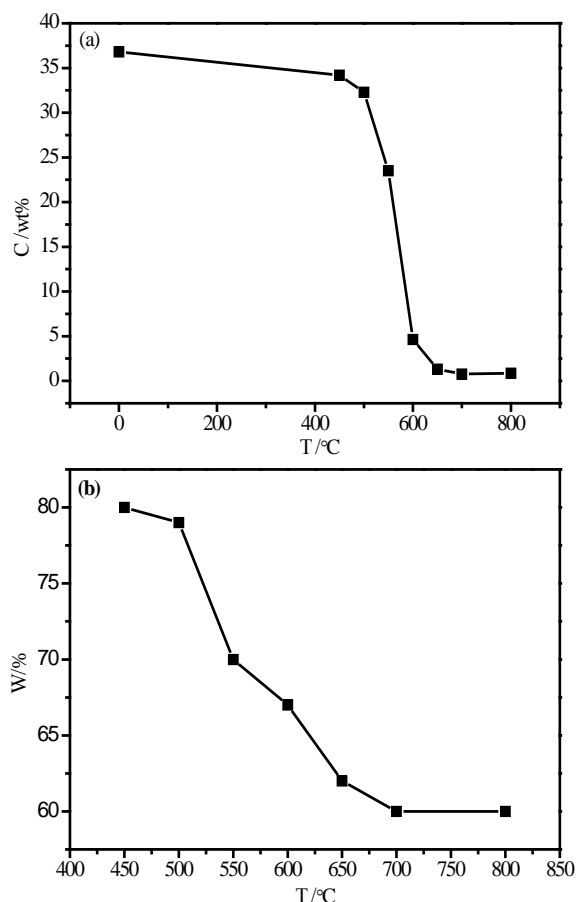


图2 PEuCS氨气下煅烧后碳含量(a)和产率(b)随烧结温度变化图
Fig.2 The curve of the content of carbon (a) and yield (b) of PEuCS changing with calcining temperature in NH₃ atmosphere

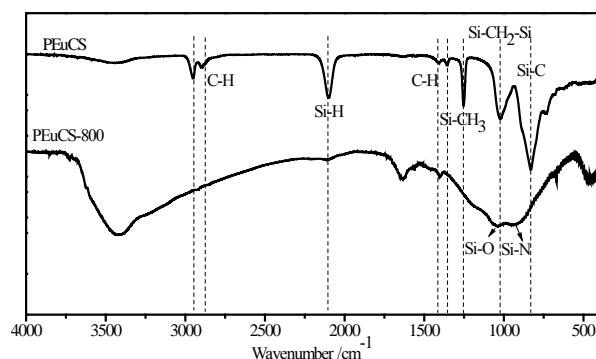


图3 PEuCS和PEuCS-800的红外吸收光谱
Fig.3 FT-IR spectra of PEuCS and PEuCS-800

Si-CH₂-Si中Si-C-Si的伸缩振动峰基本消失, 出现属于无机的宽的吸收峰: Si-O(1050 cm⁻¹)振动峰和Si-N振动峰(938 cm⁻¹)^[6]。说明在800 °C时已经基本完成了有机到无机的转化。

图4为氮化后不同煅烧温度下产物的XRD结果, 可以看出, 煅烧到1400 °C时衍射峰尖锐, 晶相明显, 表明结晶性已经很好, 但是此时得到的是Si₂N₂O相, 到1500 °C时才形成氮化硅结晶相, 因此确定烧结的目标温度应高于1500 °C, 本论文选择1550 °C。

图5比较了该样品从原料PCS、乙酰丙酮铕Eu(AcAc)₃, 到先驱体(PEuCS), 以及最后在1550 °C下煅烧得到的样品(烧成样)采集的红外图谱, 从图中可以看到, 原料PCS(曲线1)的红外数据是典型的聚合物PCS吸收峰, 曲线2中原料Eu(AcAc)₃的红外数据含有乙酰丙酮化物的特征峰(C=C: 1531 cm⁻¹, C=O: 1720 cm⁻¹), 但是PEuCS(曲线3)的红外峰与PCS(曲线1)的峰位一致, 未出现Eu(AcAc)₃或

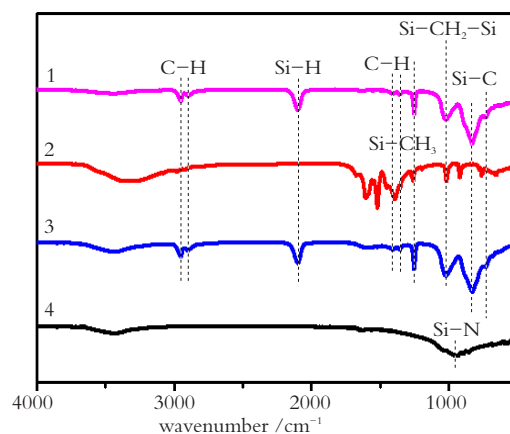


图5 样品的红外吸收光谱

Fig.5 FT-IR spectra of samples: (1) PCS, (2) Eu(AcAc)₃, (3) PEuCS, (4) Calcined samples

其分解产物相关的基团, 说明在合成过程中原料乙酰丙酮铕完全消耗, 没有残余, 最终烧成样(曲线4)的红外谱图中, 有机峰消失, 在938 cm⁻¹附近可观察到较宽的Si-N振动峰, 说明氮化过程已经完成了从有机到无机的转变, 氮化过程完全, 形成了Si-N结构的化合物。

图6是1550 °C煅烧后烧成样的XRD图, 从图中可以看出样品结晶性较好, 衍射峰分别对应空间群为P31c的α-Si₃N₄和空间群为P6₃/m的β-Si₃N₄, 得到的样品为α-Si₃N₄和β-Si₃N₄的混合相。

图7是1550 °C烧成样的荧光光谱图, 图7(a)是发射波长设置为550 nm时的激发光谱, 样品的激发光谱可以分为两类区域, 第一类区域是样品在250-500 nm之间的宽激发带, 是由于Eu²⁺的4f⁷-4f⁶5d¹跃迁引起的, 也有文献[7]表示250-350 nm也有可能是由于阴离子(N³⁻/O²⁻)2p轨道的电子向Eu³⁺的4f轨道跃迁引起的电荷迁移带(CTB); 第二类区域是一些窄的激发峰, 是由于Eu³⁺的4f-4f跃迁引起的, 这些窄的激发峰包括375 nm (⁵F₀-⁵L₇)^[8]、397 nm

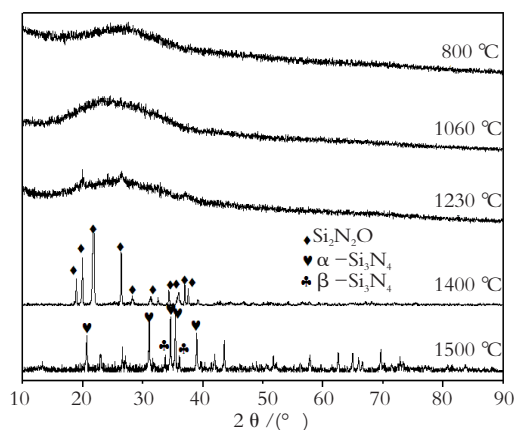


图4 不同煅烧温度下样品的x射线衍射图

Fig.4 XRD patterns of samples prepared at different calcining temperatures

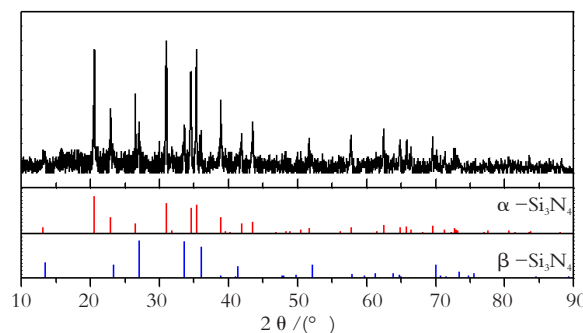


图6 1550 °C烧成样的x射线衍射图

Fig.6 XRD patterns of samples calcined at 1550 °C

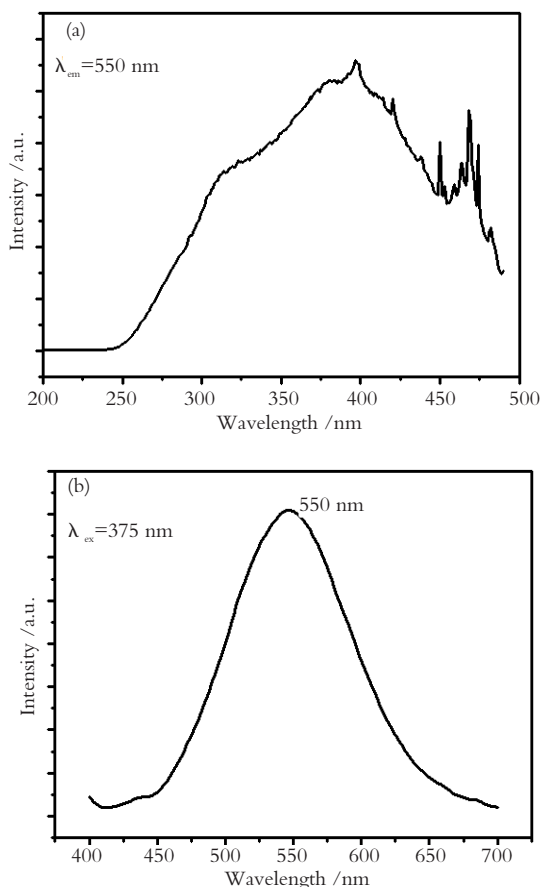


图7 1550 °C烧成样的激发光谱(a)和发射光谱(b)

Fig.7 Excitation spectra (a) and emission spectra (b) of samples calcined at 1550 °C

($^5F_0-^5L_6$)、419 nm ($^5F_1-^5D_3$)和467 nm($^5F_0-^5D_2$)^[9]等等。图7(b)是激发波长设置为375 nm时的发射光谱,如图,样品在450–650 nm有宽的发射带,中心波长位于550 nm,属于黄光发射。

3 结论

以聚碳硅烷和乙酰丙酮铕为原料,利用先驱体转化法,可以制备铕掺杂硅基氮氧化物荧光粉,该方法使用原料简单、制备条件温和、易于实现铕的掺杂。实验确认聚碳硅烷与乙酰丙酮铕的合成目标温度为320–380 °C,合成产物完全氮化温度为

800 °C, 烧结温度超过1500 °C时才形成氮化硅结晶相。初步制备出了铕掺杂硅基氮氧化物荧光粉,所得的荧光粉在375 nm波长激发下发黄光,发射峰位于550 nm,基质相为 α - Si_3N_4 和 β - Si_3N_4 的混合相。

参考文献:

- [1]YU F, YANG J, DELSING A, et al. Preparation, characterization and luminescence properties of porous Si_3N_4 ceramics with Eu_2O_3 as sintering additive [J]. Journal of Luminescence, 2010; 130(12): 2298–304.
- [2]XU X, NISHIMURA T, HUANG Q, et al. Synthesis and photoluminescence of Eu^{3+} -doped α -silicon nitride nanowires coated with thin BN film [J]. Journal of the American Ceramic Society, 2007, 90(12): 4047–9.
- [3]JANG B Y, PARK J S. Luminescence properties of Eu_2O_3 -doped $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8$ phosphors [J]. Journal of Ceramic Processing Research, 2009, 10(6): 844–7.
- [4]ISHIKAWA T, KOHTOKU Y, KUMAGAWA K, et al. High-strength alkali-resistant sintered SiC fibre stable to 2200 °C[J]. Nature, 1998, 39(1): 773–775.
- [5]YAJIMA S, HASEGAWA Y, HAYASHI J, et al. Synthesis of continuous silicon carbide fibre with high tensile strength and high Young's modulus [J]. Journal of Materials Science, 1978, 13(12): 2569–76.
- [6]TORRISON L, TOLLE J, SMITH D J, et al. Morphological and optical properties of Si nanostructures imbedded in SiO_2 and Si_3N_4 films grown by single source chemical vapor deposition[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92(12): 7475–80.
- [7]BLASSE G, GRABMAIER B. Luminescent Materials [M]. Heidelberg: Springer Verlag, 1994.
- [8]NEERAJ S, KIJIMA N, CHEETHAM A. Novel red phosphors for solid-state lighting: the system $\text{NaM}(\text{WO}_4)_{2-x}(\text{MoO}_4)_x$; Eu^{3+} ($\text{M} = \text{Gd}, \text{Y}, \text{Bi}$)[J]. Chemical Physics Letters. 2004; 387(1): 2–6.
- [9]SEKITA M, HANEDA H, SHIRASAKI S, et al. Optical spectra of undoped and rare-earth-(=Pr, Nd, Eu, and Er) doped transparent ceramic $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 69(6): 3709–18.